

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-034435

(43)Date of publication of application : 03.02.1989

(51)Int.Cl.

B01J 13/00

B01J 20/26

C08J 3/28

C08L 29/10

(21)Application number : 62-168402

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 06.07.1987

(72)Inventor : HIRASA OKIHIKO
YAMAUCHI AIZO

(54) TEMPERATURE SENSITIVE GEL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve temperature responsiveness such as form change etc. by introducing a gel forming liquid comprising a mixture of a water solution of polyvinyl methyl ether and a water solution of water soluble salt of alginic acid into a specific coagulating bath to form gel.

CONSTITUTION: A mixture of a water solution of polyvinyl methyl ether and a water solution of water soluble salts of alginic acid is introduced into a coagulating bath comprising a water solution of water soluble salts of metal which forms insoluble salts reacting with anionic high molecular electrolyte kept above phase transition temperature of polyvinyl methyl ether to form gel. This gel is irradiated with gamma rays etc. in such a manner that said gel is not dried, so that polyvinyl methyl ether is crosslinked, where, if necessary, the high molecular electrolyte is removed by treating it with acid or alkali. Consequently, temperature sensitive gel can be obtained which is capable of reversibly changing form, hydrophilicity/hydrophobicity relation, and transparency depending on temperature change.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-34435

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月3日

B 01 J 13/00

E-8317-4G

20/26

B-6939-4G

C 08 J 3/28

CER

8115-4F

C 08 L 29/10

LGZ

8620-4J

審査請求 有

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 感温性ゲル及びその製造方法

⑯ 特 願 昭62-168402

⑰ 出 願 昭62(1987)7月6日

⑱ 発 明 者 平 佐 興 彦 茨城県新治郡桜村吾妻3丁目959棟2号

⑲ 発 明 者 山 内 愛 造 茨城県新治郡桜村並木3丁目708棟(番地なし)

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

明 細 書

1. 発明の名称 感温性ゲル及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 ポリビニルメチルエーテル水溶液とアルギン酸の水溶性塩の水溶液との混合物のゲル調製液を、該ポリビニルメチルエーテルの相転移温度以上の温度に保持されたアルギン酸、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースなどのアニオン性高分子電解質と不溶性の塩を形成する金属の水溶性塩水溶液の凝固浴中に所要の形状で導入し、ゲルを形成させる。次ぎにこのゲルを乾燥させることなく、ガンマ線、または電子線を照射することによりポリビニルメチルエーテルを架橋させたのち、必要に応じて酸、またはアルカリ処理にて高分子電解質を除去することにより得られる温度変化により可逆的に形態変化、親水性/疎水性変化、及び透明度変化

しうる感温性ゲル、及びその製造方法。

2 1に記載のゲル調製液がビニルメチルエーテル水溶液が芯液で、アニオン性高分子電解質の水溶性塩の水溶液が鞘液であり、これらを二重ノズルを用い、1に記載の凝固浴にて湿式紡糸したのち、1に記載と同様の処理を行うことにより得られる繊維状の上記感温性ゲル、及びその製造方法

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、水の存在下において、温度変化にตอบสนองして可逆的に形態変化、親水性/疎水性変化、及び透明度変化しうる感温性ゲルに関するものである。さらに詳しくいえば、本発明はメカノケミカル材料として、例えばエネルギー変換、エネルギー貯蔵、アクチエータ、センサー、吸脱水材、放水材、玩具、親水性/疎水性変化材料として、例えば分離膜、吸着剤、透明度変化材料として、

遮光材への利用が可能、水の存在下において低温で膨潤、親水性、透明、高温で収縮、疎水性、不透明を可逆的に繰り返すポリビニルメチルエーテルの架橋ゲル、及びこのものを効果的に製造する方法に関するものである。

従来の技術

従来、温度により形態が変化する材料としては、無機材料では形状記憶合金が知られており、このものは、種々の分野で利用されはじめている。一方、有機材料では、ポリメタクリル酸ゲルがポリエチレングリコール水溶液中で温度を変化させることにより、可逆的に伸縮することが知られている[「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polymer Sci.)」第15巻、第255ページ(1977年)]。さらにポリアクリルアミドゲルが水-アセトン系において、温度を上昇させることにより膨潤し、下げることにより収縮することが報告されており[「フィジカル・レビュー・レターズ(Physical Review Letters)」第40巻、第820ページ(1978年)]、この報告におい

て、このような現象の利用の可能性として、化学エンジン、人工筋肉、化学バルブ、エネルギー変換、エネルギー貯蔵、センサーなどへの応用が挙げられている。

しかしながら、これらの感温性有機材料においては、いずれもゲル状を呈しており、材料が温度変化により膨潤、収縮する場合には、ゲルを構成している液体の吸収や放出を伴ない、この液体のゲル中の透過が該材料の感温性の律速となるため応答性の良い材料を得るためには、ゲルの大きさを小さくしたり、細い繊維状のゲルを調製することが必要であるが、材料の成形法の面からまだ解決されておらず、感温性の良い材料は得られていない。

発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、このような事情のもとで、水の存在下において、温度により可逆的に形態変化、親水性／疎水性変化、透明度変化しうる感温性に優れた有機材料を提供することにある。

ところで、ポリビニルメチルエーテルは、低温

(3)

では水素結合により水が水和して水溶性であるが、転移温度(32~40℃)以上の温度では水素結合が破壊され、脱水和を起して水に不溶化することが知られている。このような現象は転移温度を境にして可逆的であり、系の温度を転移点より低くすれば再度水和が起こって水に溶解する。

本発明者らは、先に、このポリビニルメチルエーテルの親水性及び疎水性の温度による可逆的な変化を利用して、水中の疎水性有機物質を吸着、分離する方法を提案したが(特公昭51-2403号公報)、さらに研究を重ねた結果、ポリビニルメチルエーテルの架橋ゲルが、水中において温度により可逆的に膨潤、収縮することを見出した。

しかしながら、このようなゲルの温度変化による膨潤、収縮の速度はゲル中の水の透過時間に依存するために、前記ポリビニルメチルエーテルの大きな架橋ゲルにおいては、膨潤、収縮平衡に達するのに、数時間から数日間を要し、その応答性が著しく低い。

問題点を解決するための手段

(4)

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、アニオン性高分子電解質の水溶液とポリビニルメチルエーテルの水溶液との混合溶液を、アニオン性高分子電解質と不溶性の塩を形成する金属の水溶性塩の凝固浴中に所定の形状で導入し、ゲルを形成させる。次いでこのゲルを乾燥させることなく、ガンマ線、または電子線を照射し、ポリビニルメチルエーテルを架橋させることにより、細い繊維状のゲル、厚みの薄いフィルム状のゲル、ビーズ状ゲルが得られ、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、細い繊維状、薄いフィルム状、そしてビーズ状のポリビニルメチルエーテルの架橋ゲルから成り、かつ水の存在下において温度変化により可逆的に形態変化、親水性／疎水性変化、及び透明度変化しうる感温性ゲルを提供するものである。

本発明において用いるポリビニルメチルエーテルは、通常メチルビニルエーテルを、例えばBF₃・I₂、AlCl₃、FeCl₃などを開始剤としてカチオン重

合させることによって得られる。このものは前述のように、水の存在下において、相転移温度を境にして、分子の親水性／疎水性、つまり水への溶解性が可逆的に変化する性質を有している。

前記のように、ポリビニルメチルエーテル水溶液の相転移温度は通常 $32 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、ポリビニルメチルエーテルはこの転移温度以上では水に不溶になる。この転移温度は例えば塩化ナトリウムや塩化カルシウムのような無機塩類を添加することにより低下させることができる。転移点以上で不溶化したポリビニルメチルエーテルは粘着性を帯びており、押し出し方式では細い繊維状、薄いフィルム状、それにビーズ状に形成することができない。一方、例えば、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウムなどのアニオン性高分子電解質の水溶液は例えば塩化カルシウム、明ばんなどの水溶性無機塩と反応して水に不溶性のゲルを生成する。これらアニオン性高分子電解質の不溶性ゲルは、酵素、微生物などの包埋法によ

る固定化材として用いられている。本研究では、アニオン性高分子電解質を包埋材として用い、ポリビニルメチルエーテル水溶液とアニオン性高分子電解質の水溶液との混合物、またはポリビニルメチルエーテルを芯液とし、アニオン性高分子電解質を鞘液として、アニオン性高分子電解質と不溶性のゲルを生成する塩類の水溶液よりなる凝固浴中に押し出し、細い繊維状、薄いフィルム状、またはビーズ状のゲルを形成させる。この時の凝固浴の温度は、ポリビニルメチルエーテルが凝固浴の塩濃度にて示す転移温度以上の温度であることが好ましい。このようにして形成されたゲルを乾燥させることなく、ガンマ線または電子線を照射することにより、該ポリビニルメチルエーテルを架橋させたのち、必要に応じて酸、またはアルカリ処理を行い、アニオン性高分子電解質を除去し、架橋ゲルを生成させる。

発明の効果

本発明の感温性ゲルは、細い繊維状、薄いフィルム状、そしてビーズ状であるため、従来の柱型

(7)

法にて得られたゲルに比較して、形態変化、親水性／疎水性変化、透明度変化などの温度応答性が極めて優れており、エネルギー変換、エネルギー貯蔵、アクチエータ、吸水材、放水材、吸着剤分離膜、温度センサーなどへの利用が可能である。

実施例

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

ポリビニルメチルエーテルの 30 重量% 水溶液 10 部と、アルギン酸ナトリウムの 4 重量% 水溶液 2 部とを十分に混合した液を、 30°C に保った 5 重量% の塩化カルシウム水溶液の凝固浴中に、直径 0.25mm のノズルを通して押し出し、繊維状に凝固させた。この凝固したゲルを乾燥することなく、 30°C にて 10 メガラッドのガンマ線を照射することによりポリビニルメチルエーテルは架橋しゲル化する。次ぎにこの繊維状のゲルを 0.1 規定の塩酸水溶液中に浸漬し、アルギン酸カルシウムをアルギン酸に変え、次いで 0.1 規定の水酸

(8)

化ナトリウム水溶液中に浸漬し、アルギン酸ナトリウムとしたのち、十分に水洗、アルギン酸を除去することにより、細い繊維状のポリビニルメチルエーテルの架橋ゲルを製造した。このゲルはポリビニルメチルエーテルと同様に 37°C で相転移を起し、 20°C と 40°C とでは約 2 倍の長さの変化を示し、温度により可逆的に低温では伸長、高温では収縮した。その応答時間は 10 秒と短く、感温性は良好であった。

実施例 2

ポリビニルメチルエーテル 30 重量% 水溶液 10 部と、エーテル化度 0.8 のカルボキシメチルセルロースナトリウムの 10 重量% 水溶液 2 部とを十分に混合した液をコーターにてガラス板上に 0.3mm の厚さにて塗布したのち、ただちに 25°C に保った 10 重量% の塩化カルシウム水溶液の凝固液中に浸漬し、フィルム状に凝固させた。次ぎにこのフィルム状のゲルをガラス板ごと、 25°C にて直線加速器を用い、加速電圧 7MV 、電子流密度 $29\mu\text{A}/9\text{mm}^2$ にて 96 秒間電子線を照射する

ことにより、ポリビニルメチルエーテルは架橋しゲル化する。次ぎにこのゲルの付着したガラス板を0.1規定の塩酸水溶液中に浸漬し、カルシウムを除去したのち、純水にて洗浄し、次いで0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、カルボキシメチルセルロースをナトリウム塩にしたのち水にて十分に水洗、カルボキシメチルセルロースを中から除去することにより、厚さ0.3mmの薄いフィルム状のポリビニルメチルエーテルのゲルを製造した。このフィルム状ゲルはポリビニルメチルエーテルと同様に、37℃にて転移点を示し33℃と37℃とでは、波長が500nmの光の透過率が67%から4%へと変化し、温度により可逆的に低温では透明に、高温では不透明になる。その応答時間は約3秒であり、感温性は良好であった。

実施例 3

ポリビニルメチルエーテルの20重量%水溶液60部と、メチルビニルエーテル/マレイン酸ナトリウム共重合体の20%水溶液40部とを十分

に混合した液を、30℃以上の4重量%の明ばん水溶液の凝固液中に滴下し、ビーズ状に凝固させた。このビーズ状ゲルを凝固液とともに、30℃にて20メガラッドのガンマ線を照射することによりポリビニルメチルエーテル、およびメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体は架橋し、ビーズ状のゲルが生成される。次ぎにこのビーズ状のゲルを0.1規定の塩酸にて洗浄し、マレイン酸と結合しているアルミニウムを脱離させた後、十分に水洗することにより、ポリビニルメチルエーテル、およびポリビニルメチルエーテル/マレイン酸共重合体の複合化したビーズ状のゲルを製造した。このビーズ状ゲルはポリビニルメチルエーテルと同様に37℃に転移点を有し、40℃以上に加熱することにより、水に溶けている非イオン性界面活性剤を吸着し、20℃以下に冷却することにより、吸着していた活性剤を放出する感温性良好な吸脱着作用を示した。

実施例 4

ポリビニルメチルエーテルの40重量%水溶液

(11)

を芯液とし、エーテルギン酸ナトリウムの5重量%水溶液を鞘液とし、芯液内径1mm、鞘液厚み0.5mmの二重ノズルを用いて、実施例1と同様の凝固浴を紡糸浴として湿式紡糸を行い、紡糸後ただちに実施例2と同様の条件で電子線照射を行うことによりポリビニルメチルエーテルを架橋させた。次ぎに実施例1と同様の酸、およびアルカリ処理を行い、繊維状のポリビニルメチルエーテルの架橋ゲルを製造した。その感温性は実施例1と同様に良好であった。

(12)

特許出願人 工業技術院長 飯 塚 幸 三

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

須 田 昌 男

(13)